

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 392 100

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 78 15735**

⑤4

Solution acide pour corrosion sélective du cuivre.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>) : C 09 K 13/04; H 05 K 3/02.

⑫2

Date de dépôt ..... 26 mai 1978, à 15 h 29 mn.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 27 mai 1977,  
n. 68.213 A/77 au nom de la demanderesse.*

④1

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 22-12-1978.

⑦1

Déposant : Société dite : ALFACHIMICI S.p.A., résidant en Italie.

⑦2

Invention de :

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Cabinet Z. Weinstein.

La présente invention a pour objet une solution acide destinée à assurer une corrosion chimique sélective du cuivre et de ses alliages non accompagnée d'une corrosion appréciable d'une quelconque autre substance. Bien qu'elle soit susceptible d'un emploi général, la solution selon l'invention est particulièrement adaptée à un emploi dans la fabrication de circuits électriques imprimés, et dans un tel cas, les matériaux que la solution ne doit pas corroder ont les couches résistantes métalliques ou résineuses utilisées pour définir la configuration des circuits.

En outre, la solution selon l'invention est destinée à remplir deux phases distinctes d'emploi, la première se composant des opérations de mordantage, effectuées sur les circuits imprimés après un dégraissage, dans le but d'améliorer l'adhérence des couches successives de cuivre, en créant, sur la surface, des micro-cavités uniformément distribués; la seconde phase d'emploi comporte l'incision d'une surface de cuivre sur laquelle la forme du circuit imprimé à réaliser est délimitée par une couche résistante (resist). Dans la première phase, la solution ne doit enlever qu'une couche fine de cuivre, laissant une surface micro-poreuse, tandis que dans la seconde phase, la dissolution totale du cuivre dans la zone non couverte par le "resist" doit avoir lieu.

Les solutions de corrosion connues dans l'art antérieur appartiennent au type alcalin et au type acide.

Les solutions du type alcalin, qui contiennent des agents complexants du cuivre, comme de l'ammoniaque ou des amines, présentent des vitesses élevées de corrosion ou d'attaque et ne corrodent pas les couches résistantes métalliques normalement utilisées, par contre elles attaquent quelques couches résistantes organiques et créent des problèmes graves pour l'élimination des eaux de lavage à cause de la présence de ces agents complexants.

Les solutions du type acide sont à base d'acide sulfurique ou chlorhydrique ou chromique ou leurs sels; elles présentent des difficultés d'emploi par l'acidité

élevée et par l'exigence d'une ambiance fortement oxydante, et elles attaquent la majeure partie des couches résistantes métalliques comme le nickel, les alliages étain-plomb et étain pur; ou bien, comme dans le cas de l'acide chromique, elles créent des problèmes graves d'élimination à cause de la forte teneur en chrome hexavalent.

La présente invention a pour but de réaliser une solution pour la corrosion sélective du cuivre, éliminant ou atténuant les inconvénients cités des solutions connues, et plus particulièrement une solution capable de solubiliser des quantités élevées de cuivre, sans attaquer les couches résistantes métalliques couramment employées dans la technique de fabrication de circuits imprimés, en opérant à la vitesse de corrosion industriellement avantageuse sans poser des problèmes graves pour le traitement de l'eau.

La solution selon l'invention est du type comprenant au moins un acide minéral, un agent oxydant, un agent stabilisant et un solvant, et au moins une partie sensible de l'acide minéral contenu est de l'acide phosphorique.

L'agent oxydant contenu dans la solution est de préférence au moins un peroxyde de formule générale  $M_2O_2$  où M est un cation monovalent, habituellement  $H^+$  ou  $K^+$ .

L'agent stabilisant du peroxyde, contenu dans la solution, est de préférence au moins un dérivé nitro-aromatique ou un dérivé phénol comprenant au moins un groupe sulfonique; toutefois, d'autres agents stabilisants connus dans la littérature, peuvent être avantageusement employés dans le cadre de la présente invention.

Le solvant utilisé dans la solution est généralement de l'eau.

L'acide phosphorique, selon le concept de l'invention, doit constituer l'unique composant acide inorganique ou la partie prévalente d'un mélange d'acides inorganiques contenus dans la solution, c'est ce qui distingue sensiblement une solution selon l'invention d'une quelconque solution selon la technique connue, où de petites quantités

5 d'acide phosphorique, par rapport au contenu total d'acide, sont introduites pour avoir la fonction d'accélérateur ou de stabilisateur. La concentration de l'acide phosphorique dans une solution selon l'invention peut dépendre essentiellement de la vitesse de corrosion que l'on veut obtenir, et on peut définir pour cette concentration, une limite inférieure de 80 g/l, en se référant à la solution dans les conditions d'emploi.

10 Parmi les agents oxydants pouvant être utilisés selon l'invention, on peut considérer particulièrement les composés peroxygénés adaptés à développer de l'eau oxygénée dans une ambiance acide, comme en particulier, le dioxyde de potassium, les persulfates, les percarbonates, l'acide monopersulfurique et l'acide dipersulfurique, en plus de  
15 l'eau oxygénée elle-même. La concentration de ces composants doit également être déterminée en fonction de la vitesse des dissolutions que l'on veut obtenir, de la température de travail et de la quantité de cuivre que l'on veut qu'une quantité donnée de la solution puisse solubiliser. Cette  
20 concentration peut normalement varier entre 10 et 200 g/l, en se référant à l'eau oxygénée.

Parmi les agents stabilisants déjà cités, on préfère particulièrement, selon l'invention, un acide phénolsulfonique. La concentration de ces agents stabilisants  
25 peut varier entre des limites assez larges, et c'est uniquement à titre indicatif et non limitatif que l'on peut indiquer des concentrations de 10 à 80 g/l, en se référant toujours à la solution en conditions d'utilisation.

30 La référence, dans les concentrations indiquées, à la condition d'utilisation de la solution, est en rapport avec la possibilité de la produire et de la distribuer sous une forme concentrée, destinée à être diluée pour l'emploi, par exemple, à un rapport de : 1 : 5.

35 L'invention sera mieux comprise en se référant aux exemples de réalisation de solutions selon l'invention qui suivent, toutes décrites dans les conditions d'emploi.

Exemple 1.

Composition de la solution :

acide phosphorique ..... 200 g/l

Eau oxygénée ..... 40 g/l

Dérivé de phénol ..... 20 g/l

Eau pour atteindre un litre.

Cette solution est particulièrement adaptée à l'exécution d'un mordantage dans le but de promouvoir l'adhérence entre le cuivre de base et les couches successives de cuivre dans un tracé de métallisation de circuits imprimés.

Le temps d'immersion des articles à traiter peut être établi entre 2 et 10 minutes, à une température de 30°C.

On a constaté une vitesse d'incision de 0,7 à 0,8  $\mu$ /mn et une capacité d'incision de l'ordre 100g de cuivre métallique par litre de solution.

Exemple 2.

Composition de la solution :

acide phosphorique ..... 150 g/l

acide sulfurique ..... 50 g/l

eau oxygénée ..... 40 g/l

dérivé de phénol ..... 20 g/l

eau pour atteindre un litre.

En opérant dans les mêmes conditions que celles indiquées pour l'exemple 1, on a constaté une vitesse d'incision sensiblement égale, tandis que la capacité d'incision est de l'ordre de 80 g de cuivre métallique par litre de solution.

Exemple 3.

Composition de la solution :

acide phosphorique ..... 350 g/l

eau oxygénée ..... 70 g/l

dérivé de phénol ..... 40 g/l

eau jusqu'à atteindre un litre.

Cette solution est particulièrement adaptée pour exécuter des opérations d'incision ou de gravure, avec.

5 dissolution totale du cuivre non protégé et sans corroder les couches résistantes métalliques utilisées pour protéger le dessin d'un circuit électrique imprimé, avec une vitesse élevée d'incision ou de gravure, appropriée aux exigences industrielles.

En opérant à une température comprise entre 45 et 50°C, on a en fait constaté des vitesses d'incision de 30 à 35  $\mu$ /mn.

10 La possibilité de préparer la solution sous forme de concentré à diluer pour l'emploi, permet d'utiliser le concentré pour effectuer des renforcements de la solution pendant son emploi. Il est particulièrement pratique de préparer le concentré sans agent oxydant, pour avoir ainsi une facilité assurée de conservation, et d'ajouter l'agent  
15 oxydant au moment de la dilution pour l'utilisation du concentré. A titre d'exemple, en préparant un concentré à diluer à un rapport de 1 : 5, on peut procéder à la formation initiale d'un bain en diluant à 1000  $\text{cm}^3$  une quantité de 200  $\text{cm}^3$  du concentré avec 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 40%, et ensuite  
20 effectuer des renforcements répétés par addition du concentré de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 40 % en parvenant, à la fin de l'opération, à une concentration supérieure à 100 g de cuivre dissous par litre de la solution, sans donner lieu à un phénomène de cristallisation.

25 Par suite de ce qui précède, en employant la solution selon l'invention on peut atteindre des rendements non inférieurs et même généralement supérieurs à ceux des solutions antérieurement connues; on peut opérer à des vitesses de corrosion ou d'attaque industriellement adaptées;  
30 on a trouvé aucune corrosion des couches résistantes, qu'elles soient organiques ou métalliques; on ne rencontre aucuns problèmes ou difficultés pour l'élimination des eaux résiduelles; et, comme on l'a constaté, dans l'emploi dans des opérations de mordantage, on est assuré d'un ancrage  
35 particulièrement efficace des couches de cuivre successivement déposées.

5 Bien que la description qui précède ait été faite plus particulièrement en se référant à l'emploi d'agents stabilisants déterminés, on notera que l'invention n'est pas limitée à l'emploi des agents cités ou d'autres analogues. En effet, dans une solution selon l'invention, on peut également employer d'autres agents stabilisants de l'eau oxygénée ou des agents oxydants cités, qui sont connus dans la technique. On peut par exemple se référer aux substances proposées comme agents stabilisants de l'eau  
10 oxygénée dans l'ouvrage "nouveau traité de chimie minérale" Paul Pascal, Paris 1960, tome XIII, fascicule I, pages 566-568, tableaux 76 et 78.

15 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

-----

5

10

15

20

25

30

35

8. - Solution selon la revendication 7, caractérisée en ce que la concentration de l'agent stabilisant précité, en se référant à la solution en condition d'utilisation, est comprise entre 10 et 80 g/l.